

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-7601

(43) 公開日 平成9年(1997)1月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	C
4/06			4/06	E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-148490

(22) 出願日 平成7年(1995)6月15日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 前田 睦宏

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝

電池株式会社内

(74) 代理人 弁理士 猪股 祥晃

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用正極合剤

(57) 【要約】

【目的】アルカリ電池の正極合剤において、成形性と放電性の両方を満足させること。

【構成】二酸化マンガンを活物質とし、これに導電剤としてカーボンを混合してなるアルカリ電池用正極合剤において、カーボンとして膨脹化黒鉛を使用したことにより、正極合剤成形時の成形性を向上させ、その結果結着剤の使用を減らして放電性も向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化マンガンを活物質とし、これに導電剤としてカーボンを混合してなるアルカリ電池用正極合剤において、導電剤としてのカーボンの一部または全部に膨脹化黒鉛を使用したことを特徴とするアルカリ電池用正極合剤。

【請求項2】 カーボンの量が、二酸化マンガンとカーボンとの合計量に対して3～8重量%である請求項1記載のアルカリ電池用正極合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、成形性がよくしかも放電特性が優れたアルカリ電池用正極合剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のアルカリマンガン電池の正極合剤は、活物質としての電解二酸化マンガんに導電剤としてりん状黒鉛やグラファイトのごときカーボンおよび適宜な結着剤を混合して顆粒状とし、これをダイ、上下パンチおよびコアロッド等からなる金型で高压成形して製造したものが用いられていた。上記の顆粒状物としては、圧縮造粒により作った密度の高いものが用いられている。これにより合剤の成形密度が向上し、電池内における正極活物質質量が増大するので、その分放電容量が大きくなって電池放電性能の向上が図れるという利点がある。

【0003】このような正極合剤におけるカーボンの役割は、二酸化マンガンの正極活物質粒子間の導電性を高め、また正極合剤と正極缶との導電性を良好にすることにより、これにより電池内部抵抗を減少し、短絡電流を大きくすることができる。ところで、合剤中の活物質質量を増大させるには、導電剤としてのカーボンを可能な限り減らし、さらに結着剤も少ない程よいということになるが、カーボンを余り減らすと内部抵抗が大きくなり、電池の基本的性能を満たさなくなる。

【0004】上記したようにカーボンとしてはりん状黒鉛やグラファイトが用いられてきたが、その含有量は二酸化マンガんとカーボンとの合計量に対して10重量%以上とせざるを得なかった。これを改良する方法として、結晶剤としてステアリン酸の金属塩を0.2～0.6重量%添加したりまたはテフロンを添加したりしてカーボン含有量を3～8重量%にまで低下させることも行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようにカーボン含有量を低下させた場合、金型で高压成形するときに正極合剤表面と金型表面との摩擦が増大し、合剤が割れたり表面剥がれる割合が著しく大きくなり、合剤成形性が極度に悪化するという問題がある。また、結着剤を微量添加してカーボン含有量の低下を達成しても、合剤表面または二酸化マンガンの表面の撓水性を阻害し、放電特性を低下させるという問題がある。

【0006】本発明はかかる問題に対処してなされたもので、正極合剤表面と金型表面との摩擦抵抗を低下させて合剤の金型取り出し時の割れを軽減すると共に、電池の放電特性も向上させることを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、導電剤としてのカーボンの一部または全部に膨脹化黒鉛を用いることによって達成される。すなわち本発明は、二酸化マンガンを活物質とし、これに導電剤としてカーボンを混合してなるアルカリ電池用正極合剤において、導電剤としてのカーボンの一部または全部に膨脹化黒鉛を使用したことを特徴とする。

【0008】本発明で用いられる膨脹化黒鉛とは、天然黒鉛の層間内に硫酸または硝酸等を挿入し、急激に加熱することによって得られたもので、黒鉛の層間が大きく押し広げられて膨脹した状態となっているものである。

【0009】

【作用】本発明は、正極合剤中に導電剤として含有させる黒鉛の一部または全部を膨脹黒鉛としたことにより、正極活物質粒子間の潤滑作用と結着作用を高めることができ、その結果結着剤の量をかなり減少させるか、場合によりゼロとさせることができる。したがって、活物質である二酸化マンガンの量を減少させずに済むので、放電特性を低下させない。すなわち、本発明の正極合剤は導電剤として膨脹黒鉛を使用することにより、成形性と放電性の両方を満足させることができる。

【0010】

【実施例】本発明の実施例を図面を参照して説明する。図3に示すLR6型電池の正極合剤を以下の表1に示す7通りの配合で作成した。

【0011】

【表1】

ロット	1	2	3	4	5	6	7
電解二酸化マンガ	120	120	120	120	120	120	120
リン状黒鉛	13.5	10	10	—	—	—	—
膨脹黒鉛	—	—	—	10	8	4	4
アルカリ電解液	5.0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.7	4.7
結着剤	—	—	0.7	—	—	—	0.2
MnO ₂ /合剤(%)	86.2	89.0	88.9	89.0	90.4	93.2	93.1
黒鉛/黒鉛+MnO ₂ (%)	10.1	7.7	7.7	7.7	6.3	3.2	3.2

【0012】上記各配合物を乾式圧縮造粒して顆粒状とし、これらを図1の(B)～(D)に示すように、ダイ2、上パンチ3、下パンチ4、コアロッド5を用いて加圧成形し、(A)に示す正極合剤1を得た。成形した正極合剤1を複数個図2に示すように正極缶6に挿入し、次いで図3の電池に仕立てた。図3において、7は正極端子、8は外装ラベル、9は集電棒、10は負極作用物質、11はセパレータおよび電解液、12は負極端子である。

ある。

【0013】まず、図1に示す方法で加圧成形した際、ペレット状の合剤を金型から取り出す時のひび割れ、表面剥離、割れ等の個数を調べた。その発生率を以下の表2に示す。

【0014】

【表2】

ロット	1	2	3	4	5	6	7
発生率	0%	30%	0%	0%	0%	15%	0%

【0015】各ロットについて、正常にできたもので電池(図3)を作成し、10Ωcvt。(終始電圧0.9V)で連続放電させた。各ロットについて5個ずつ検査

し、その平均値を出した。結果を以下の表3に示す。

【0016】

【表3】

ロット	1	2	3	4	5	6	7
接続時間(hr)	14.5	15.5	14.5	15.5	15.8	16.0	15.0

【0017】上記の結果から明らかなように、膨脹黒鉛を使用した正極合剤の場合には、合剤中の黒鉛の量や結着剤の量を減らして二酸化マンガンの含有%を高め、放電特性を向上させた場合でも成形性がよいことが分かる。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の正極合剤は、導電剤としてのカーボンとして膨脹黒鉛を使用したことにより、合剤成形の際に金型から成形体を取り出す時の、成形体の割れを減少させるという効果がある。したがって正極合剤成分の結着剤量を減らすことができ、活物質としての二酸化マンガンの量を減少させる必要もなくなるので、放電特性も損なわれない。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)本発明の実施例で得られた正極合剤成形体、(B)～(D)本発明の実施例における正極合剤成形時の工程を順次説明する図。

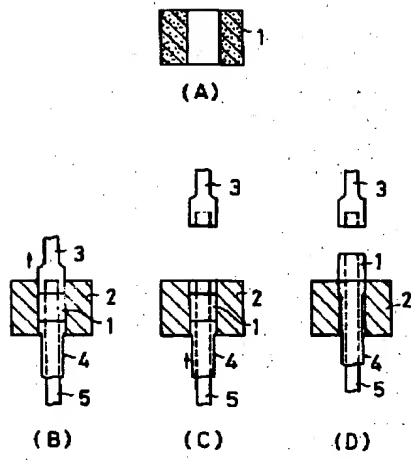
【図2】(A)本発明の実施例において成形した正極合剤を電池に挿入する工程を説明する図および(B)成形した正極合剤が電池に挿入された状態を示す図。

【図3】本発明の正極合剤が装填されたアルカリ電池の構造を説明する図。

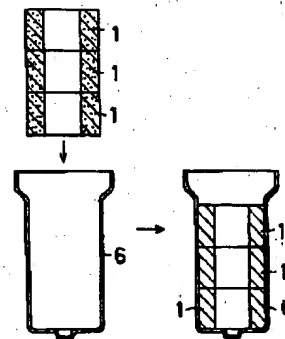
【符号の説明】

1…正極合剤、2…ダイ、3…上パンチ、4…下パンチ、5…コアロッド、6…正極缶、7…正極端子、8…外装ラベル、9…集電棒、10…負極作用物質、11…セパレータおよび電解液、12…負極端子。

【図1】



【図2】



【図3】

